

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-027609

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 08-178871

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.07.1996

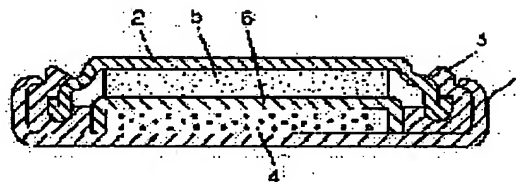
(72)Inventor : ASAKA EMI
KOSHIBA NOBUHARU

(54) SECONDARY BATTERY WITH NONAQUEOUS ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve charge and discharge cycle characteristics and storage characteristic.

SOLUTION: Lithium, lithium alloy, or lithium-titanium oxide of spinel type structure is used as an active material for a negative electrode 5. An active material containing lithium-manganese oxide $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ is used as a positive electrode. $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ is used as electrolyte. A solvent used contains more than one ingredients including ethylene carbonate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-27609

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				C
				A
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-178871

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月9日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 浅香 えみ

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小柴 信晴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

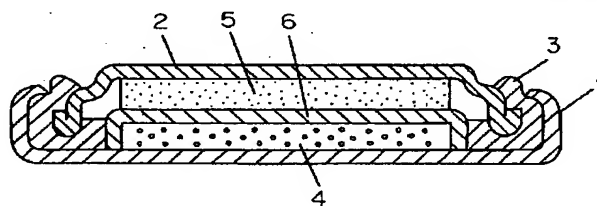
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクル特性、保存特性を向上させる。

【解決手段】 リチウムまたはリチウム合金、もしくは、スピネル型構造のリチウム-チタン酸化物を負極5の活物質とし、スピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ を含有する活物質を用いて正極4とし、電解液は電解質として $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、溶媒としてエチレンカーボネートを含む2成分系以上の混合溶媒を用いる。

4 正極
5 負極

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムまたはリチウム合金を負極の活物質とし、スピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を含有する活物質を正極とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 スピネル型構造のリチウム-チタン酸化物を負極の活物質とし、スピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を含有する活物質を正極とする非水電解液二次電池。

【請求項3】 スピネル型構造のリチウム-チタン酸化物が、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ である請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 スピネル型構造のリチウム-チタン酸化物が、 LiTi_2O_4 である請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 非水電解液の電解質としてリチウムパーフルオロメチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) を用い、溶媒として高粘度溶媒であるエチレンカーボネート (EC) を含む、少なくとも2成分系以上の混合溶媒を用いる請求項1ないし4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子機器の主電源やバックアップ用電源に使用する非水電解液二次電池、特に非水電解液リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に非水電解液電池は、エネルギー密度が大きく、機器の小型化、軽量化が可能であり、保存特性、耐漏液特性に優れていることから、各種電子機器の主電源やメモリーバックアップ用電源としての需要は年々増加しているが、この種の電池は充電できない一次電池が主流である。しかしながら、近年携帯型の電子機器等の著しい発展に伴い、機器のさらなる小型化、経済性またメンテナンスフリー化等の観点から、非水電解液電池の特徴を活かした二次電池が強く要望されている。このため非水電解液二次電池の提案、開発が活発に行われ、一部では実用化、商品化されているが、まだ改良の余地が残っている。

【0003】 従来におけるこの種の非水電解液二次電池の負極の材料としては、リチウム金属、あるいはリチウムと鉛やアルミニウム等とのリチウム合金が検討され、その後、リチウムをドーブさせたカーボン負極が登場し、充放電サイクル特性は大幅に向上している。また、負極に遷移金属酸化物を用いて充放電サイクル特性を長期にわたって安定化させることが提案されている（例えば、特開平2-49364号公報参照）。

【0004】 一方、正極の材料としては、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等の金属酸化物結晶の層間や格子位置または格子間

隙間にリチウムイオンを出入りさせる材料が広く検討されており、適当な充放電サイクル寿命、電圧、容量が得られ、実用段階に入っているものもある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来における非水電解液二次電池の正極材料にあつては、 LiCoO_2 は長期で考えた場合、原材料を安定に継続して入手することが困難であり、また、 LiNiO_2 は結着剤および導電剤を混合する必要がある、この混合処理は非水系の環境下で行わなければならない、取扱い上で繁雑さを伴うという問題点があった。

【0006】 また、電池特性は使用する電解質種によって大きく影響を受け、一般に正極にマンガン酸化物を用いた場合、充電時に正極側が酸化雰囲気となり、充電電圧によってはマンガン酸化物が電解液の酸化分解反応の触媒として作用することがある。その際、激しいガスの発生、マンガンイオンの電解液中への溶出等が起り、結果的に電池特性の急激な劣化をもたらすという問題点があった。この作用は電解質として、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 を用いたときに顕著となる。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の問題点を解決するために、本発明の非水電解液二次電池にあつては、リチウムまたはリチウム合金、もしくは、スピネル型構造のリチウム-チタン酸化物を負極の活物質とし、スピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を含有する活物質を正極とすることとしている。

【0008】 そして、正極に、合成および取扱いが容易で、安価なスピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を含有する活物質を用いることにより、充放電サイクル特性、保存特性等に優れたものとなる。

【0009】 なお、電解質としてリチウム塩であるリチウムパーフルオロメチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) を用い、さらに溶媒として、高粘度溶媒であるエチレンカーボネート (EC) を含む少なくとも2成分系以上の混合溶媒を用いることにより、さらに電池特性を向上させることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明は、リチウムまたはリチウム合金を負極の活物質とし、スピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を含有する活物質を正極とするものである。

【0011】 また、スピネル型構造のリチウム-チタン酸化物を負極の活物質とし、スピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を含有する活物質を正極とするものである。

【0012】 また、スピネル型構造のリチウム-チタン酸化物としては、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 LiTi_2O_4 を用いることができる。

激

【0013】さらに、非水電解液の電解質としてリチウムパーフルオロメチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) を用い、溶媒として高粘度溶媒であるエチレンカーボネート (EC) を含む、少なくとも2成分系以上の混合溶媒を用いると効果的である。

【0014】正極に用いるスピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ は、Monique, N. Richard, E. W. Fuller, J. R. Dahn, Solid State Ionics 73 (1994) 81-91 に開示されているように、オキシ水酸化マンガン ($\gamma\text{-MnOOH}$) とリチウム塩との混合物を加熱処理することにより得ることができ、リチウム基準で3V級の電圧を有し、1モルあたり0.3~1.0電子の容量を得ることができ、充放電の可逆性に優れ、安価に製造できる。

【0015】また、負極に用いるリチウム合金のうち、リチウム-アルミニウム合金はリチウム基準で0.2~0.5Vの電圧を有し、上記の $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を用いた正極と組み合わせることにより、2.5V前後の電圧を発現し得ることになる。

【0016】また、負極に用いるスピネル型のリチウム-チタン酸化物 (以下チタンスピネルと略す) は、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=-0.2\sim 1/3$) で表され、代表的なものに $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ や LiTi_2O_4 がある。このチタンスピネルはリチウム基準で1.5V前後の電圧を有し、理論的には1モルあたり1電子相当の容量を得ることができる。従って、この $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を用いた正極とチタンスピネルを用いた負極とを組み合わせることにより、1.5V前後の電圧を発現し得ることになる。

【0017】スピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を合成する条件としては、原材料としてオキシ水酸化マンガンのみに限定されるものではなく、ガンマ形二酸化マンガ ($\gamma\text{-MnO}_2$)、四酸化三マンガ (Mn_3O_4) 等を用いても合成することができる。

【0018】また、電解液としては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC) 等の高粘度溶媒に、1,2-ジメトキシエタン (DME)、1,2-ジエトキシエタン (DEE)、ジエチルカーボネート (DEC) 等の低粘度溶媒を混合した混合溶媒に、電解質として、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等を溶解して用いることができる。

【0019】電池特性には充放電特性のほか、保存特性や耐過充電特性、耐過放電特性等があるが、これらを考慮して電解液を選定する必要がある、特に充放電サイクル特性や保存特性を重視した場合には、電解質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、溶媒としてエチレンカーボネート (EC) を含む混合系を用いた場合が効果的であるこ

とを確認した。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を図1ないし図10を参照しながら説明する。

【0021】(実施例1) オキシ水酸化マンガンと水酸化リチウムとを5:4のモル比で混合した後、空気中にて450℃で8時間加熱処理することによって、 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を得る。このようにして得た $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を活物質粉末とし、導電剤としてカーボンブラックを用い、結着剤としてフッ素樹脂ディスパージョンを用い、これら活物質粉末、導電剤、結着剤を固形分として88:6:6の重量比で混合して正極合剤とし、この正極合剤を2ton/cm²で直径16mmのペレット状に加圧成型した後、水分1%以下のドライ雰囲気中において、250℃で24時間乾燥して正極とした。

【0022】アナターゼ型二酸化チタンと水酸化リチウムとを5:4のモル比で混合し、900℃で15時間加熱成し、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の粉末を得た。この $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を活物質粉末に用い、導電剤としてカーボンブラックを用い、結着剤としてフッ素樹脂ディスパージョンを用い、これら活物質粉末、導電剤、結着剤を固形分として85:8:7の重量比で混合して負極合剤とし、この負極合剤を2ton/cm²で直径16mmのペレット状に加圧成型した後、水分1%以下のドライ雰囲気中において、250℃で乾燥して負極とした。

【0023】上記の正極、負極を用いて組み立てたコイン型の非水電解液リチウム二次電池の断面図を図1に示し、1はステンレス製の正極ケース、2はステンレス製の負極ケース、3はポリプロピレン樹脂製の絶縁パッキング、4は $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を活物質とする正極、5はリチウムを吸蔵させた $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を活物質とする負極であり、リチウム金属を負極ケース2にあらかじめ圧着しておき、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ と接触させると、電解液を注入したときに自然にLiが $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ とが反応し、Liが $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ にドーピングされたものとなる。6はポリプロピレン樹脂製の不織布からなるセパレータである。電解液としてはプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、1,2-ジメトキシエタン (DME) の混合溶媒に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の各電解質をそれぞれ1モル/リットルの濃度で溶解したものをを用い、電池A、B、C、D、Eとした。なお、電池寸法は、直径20.0mm、厚さ2.0mmとした。

【0024】(実施例2) 実施例1の場合と同じ構成で、電解液として、PC:EC:DMEを容積比で、1:1:2、1:0:1、0:1:1にそれぞれ混合した混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を1モル/リットルの濃度で溶解したものをを用い、電池F、G、Hとした。

【0025】（実施例3）実施例1の場合において、 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 活物質粉末とカーボンブラック導電剤とフッ素樹脂ディスパージョン結着剤とを固形分として88:6:6の重量比で混合して正極合剤とし、この正極合剤を $2\text{ t o n}/\text{cm}^2$ で直径16mmのペレットに加圧成型した後、水分1%以下のドライ雰囲気において250℃で24時間乾燥して正極とした。

【0026】電池構成は図1とほぼ同じであるが、負極5としては、アルミニウムとリチウムをアルゴン雰囲気中で融解合金化し、さらに同雰囲気中で厚さ0.3mmのシート状に圧延加工した後直径15mmに打ち抜いたリチウム-アルミニウム合金を用い、負極ケース2と密着させている。用いた電解液は実施例1の場合とまったく同じで、それぞれの電解質 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いたものについて電池I、J、K、L、Mとした。

【0027】次に、以上説明した実施例1～3における13種の電池A～Mについての電池特性を説明する。実施例1の場合についての特性は、図2、図3、図4に示す通りである。図2は各溶質を用いた電池A、B、C、D、Eの2mAでの放電特性であるが、電圧が2Vより1Vまでは20mAh前後が得られ、その中でも LiClO_4 を用いた電池A、 LiPF_6 を用いた電池D、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いた電池Eが良好で、 LiBF_4 を用いた電池B、 LiCF_3SO_3 を用いた電池Cがやや低い傾向にある。図3は2mAの定電流で2.4Vから1Vの間で充放電をしたときに得られる各サイクルの放電の電気容量を示したものであるが、電池A、D、Eは安定に100サイクルまで推移しており、電池Cは初期より容量が低いが、低い状態で50サイクルまで推移し、また電池Bは初期より劣化が急速に進んでいる。

【0028】図4は放電特性および充放電サイクル特性のよかった電池A、D、Eについて、60℃の高温雰囲気中で20日間保存した後、室温中で2mAの定電流で2.4Vまで充電し、同じ電流で1Vまで放電したときの放電特性を示し、電池D、Eは比較的充電による回復が高く、特に電池Eが高く、そして電池Aは劣化が大きくなっている。このことから放電特性、充放電サイクル特性および高温保存特性すべて良好なものは電解液の電解質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiPF_6 を用いた場合であり、特に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いた場合が優れている。

【0029】次に実施例の2の場合についての特性は、図5、図6、図7に示す通りである。図5は各混合溶媒を用いた電池の2mAでの放電特性であるが、電圧が2Vより1Vまでは20mAh前後が得られ、その中でも電池F、Hが良好で、電池Gがやや低い傾向にある。図6は-10℃において、2mAの定電流で2.4Vから1Vの間で充放電をしたときに得られる各サイクルの放電の電気容量を示したものであるが、電池F、Gは安定

に100サイクルまで推移し、電池Hは安定に100サイクルまで推移しているが、初期より容量が低くなっている。図7は電池F、G、Hについて、60℃の高温雰囲気中で20日間保存した後、室温中で2mAの定電流で2.4Vまで充電し、同じ電流で1Vまで放電したときの放電特性を示している。電池F、Hは比較的充電による回復が高く、特に電池Fが高く、そして電池Gは劣化が大きくなっている。このことから放電特性、充放電サイクル特性および高温保存特性すべて良好なものは電池F、Hであり、特に電池Fが優れていることがわかる。

【0030】次に、実施例3の場合についての特性は、図8、図9、図10に示す通りである。図8は各電解質を用いた2mAでの充放電特性であるが、電圧が3Vより2Vまでは25mAh前後が得られ、 LiClO_4 を用いた電池I、 LiPF_6 を用いた電池L、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いた電池Mが良好で、 LiBF_4 を用いた電池J、 LiCF_3SO_3 を用いた電池Kがやや低い傾向にある。図9は2mAの定電流で3.1Vから2.0Vの間で充放電をしたときに各サイクルの得られる放電の電気容量を示したものであるが、電池I、L、Mは安定に30サイクルまで推移しており、電池Kは初期より容量が低いが、低い状態で15サイクルまで推移しており、また、電池Jは初期より劣化が急速に進んでいる。図10は放電特性および充放電サイクル特性が良好な電池I、L、Mについて60℃の高温雰囲気中で20日間保存した後、室温中で2mAの定電流で3.1Vまで充電し、同じ電流で2.0Vまで放電したときの放電特性を示している。電池L、Mは充電による回復が高く、特に電池Mが高く、そして電池Iは劣化が大きくなっている。このことから、この電池系においても放電特性、充放電サイクル特性および高温保存特性すべて良好なものは電解液の電解質として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ と LiPF_6 を用いた場合であり、特に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いた場合が優れている。

【0031】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池は、以上説明したように、スピネル型構造のリチウム-マンガン酸化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ を含有する活物質を正極とし、リチウムまたはリチウム合金、もしくはスピネル型構造のリチウム-チタン酸化物を負極の活物質として用いる形態で実施され、工業的に利用価値が大であり、特に電解質としてリチウムパーフルオロメチルスルホニルイミドを用い、エチレンカーボネートを含む電解液を用いた場合は、充放電サイクル特性や高温保存特性が優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるコイン型の非水電解液リチウム二次電池の断面図

【図2】本発明の実施例1における同非水電解液リチウム二次電池の放電特性を示す線図

発

【図3】同非水電解液リチウム二次電池の充放電サイクル特性を示す線図

【図4】同非水電解液リチウム二次電池の放電特性を示す線図

【図5】本発明の実施例2における非水電解液リチウム二次電池の放電特性を示す線図

【図6】同非水電解液リチウム二次電池の充放電サイクル特性を示す線図

【図7】同非水電解液リチウム二次電池の放電特性を示す線図

【図8】本発明の実施例3における非水電解液リチウム二次電池の放電特性を示す線図

【図9】同非水電解液リチウム二次電池の充放電サイクル特性を示す線図

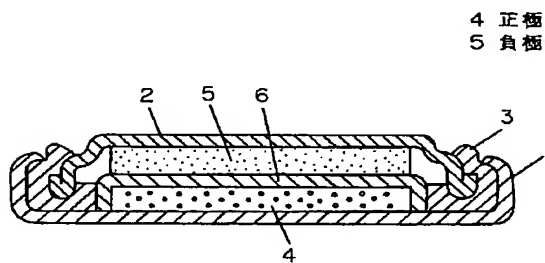
【図10】同非水電解液リチウム二次電池の放電特性を示す線図

【符号の説明】

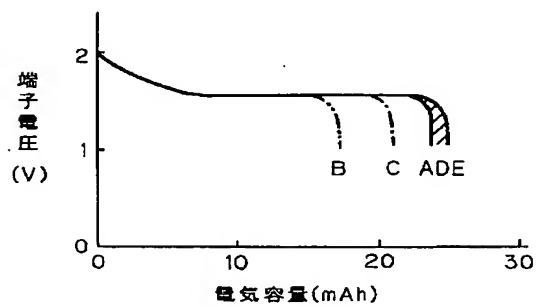
4 正極

5 負極

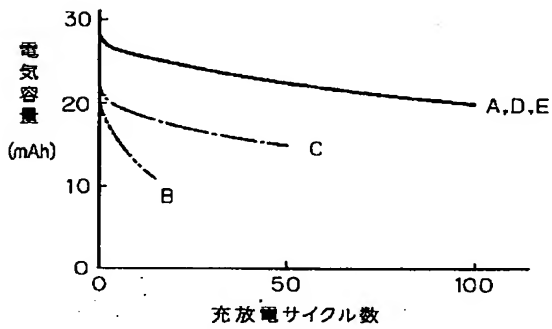
【図1】



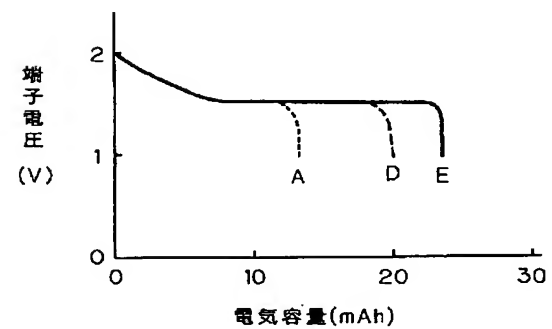
【図2】



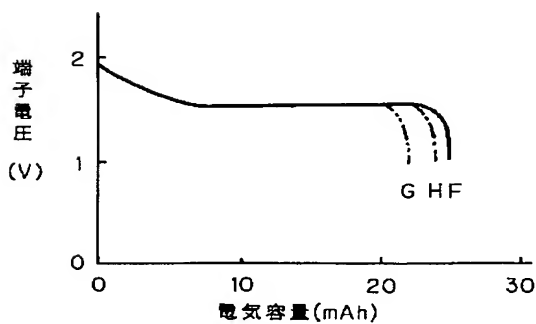
【図3】



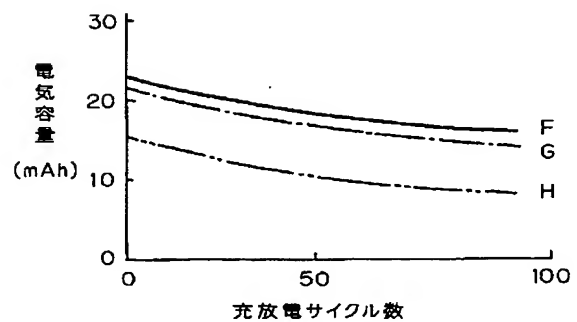
【図4】



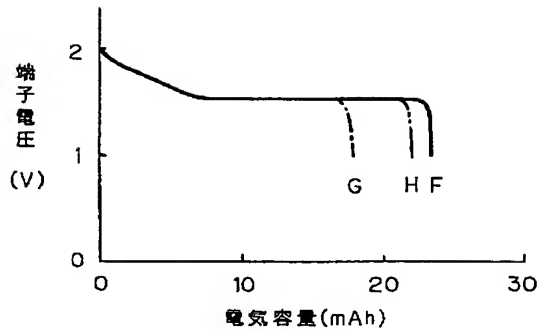
【図5】



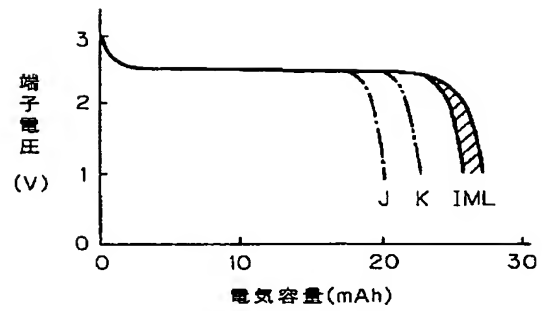
【図6】



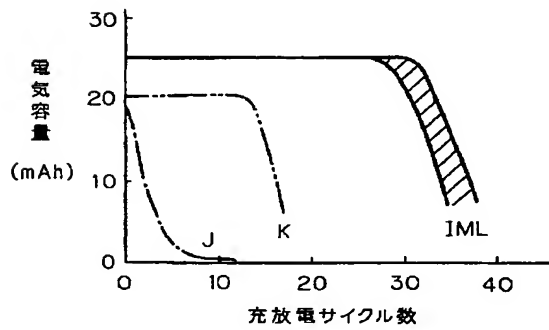
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

